Über

arsenhaltige Verbindungen

des Pseudocumols und Cumols.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Oberg

aus

Burgdorf in Hannover.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0107

Theoretischer Teil.

Schon vor Michaelis war es verschiedenen Forschern, unter diesen besonders Bunsen, Frankland, A. W. Hofmann, Strecker, Carius und später Baumann gelungen, eine grosse Reihe von Verbindungen organischer Radikale mit anorganischen Elementen zu erhalten, z. B. organische Verbindungen des Schwefels, Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Bors und Siliciums. Vor allen waren es die organischen Verbindungen der Stickstoffgruppe, welche zur Aufklärung und Erkennung der Wertigkeiten und Eigenschaften dieser Elemente am meisten beigetragen haben. Diese Versuche wurden in der aromatischen Reihe von Michaelis zuerst mit grösserem Erfolg ausgeführt. Derselbe ging bei seinen späteren Untersuchungen von den tertiären aromatischen Arsinen und Phosphinen aus. Eine allgemeine Methode zur Darstellung dieser Substanzen wurde von Michaelis und Reese[1] aufgefunden, indem dieselben metallisches Natrium auf eine ätherische Lösung von Brombenzol und Arsen- oder Phosphortrichlorid einwirken liessen.

[1]) Berichte 15, 1610.

Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5Br + AsCl_3 + 6\,Na =$$
$$(C_6H_5)_3\,As + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Diese Reaktion war so allgemein anwendbar, dass man nach derselben nicht nur Triphenyl-phosphin, -Arsin und -Stibin erhalten konnte, sondern auf dieselbe Weise auch höhere Homologe wie das Tritolyl- Trixylyl- Trimesityl- und Trinaphtylarsin gewann.

Aus diesen Triarsinderivaten erhielt man durch Einwirkung von Arsentrichlorid $AsCl_3$ die Monochlorarsine und stellte aus denselben andere Monoverbindungen her.

Nach den Versuchen von Loesner[1] ist die Darstellungsweise der Monochlorarsine mit überschüssigem Arsentrichlorid in Druckröhren die vorteilhafteste, da man nach derseiben nicht allein das Phenylchlorarsin relativ leicht, sondern auch von grosser Reinheit erhält, während das mittelst Quecksilberdiphenyl erhaltene stets hartnäckig geringe Mengen von Sublimat enthält.

Auch wurden von den Triarsinverbindungen Additionsprodukte dargestellt, so erhielt La Coste aus dem Triphenylarsin das Triphenylarsindichlorid:

$$(C_6H_5)_3\,As\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

Dieses ging durch Kochen mit Natronlauge über in das Hydroxyd:

$$(C_6H_5)_3\,As\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

[1]) Berichte 27, 263.

welches wiederum durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff ein Sulfid lieferte:

$$(C_6H_5)_3As = S.$$

Weiter zeigte Philips[1], dass sich das Triphenylarsinoxyd sowohl als auch das Triphenylarsin direkt durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure nitrieren lässt; das so erhaltene Trinitrotriphenylarsinoxyd:

$$(C_6H_4NO_2)_3AsO$$

konnte durch naszirenden Wasserstoff reduziert werden zu Triamidotriphenylarsin:

$$(C_6H_4NH_2)_3As.$$

A. v. Gimborn[2] stellte zuerst durch Einwirkung von Jodmethyl und -Äthyl weitere Additionsprodukte des Triphenylarsin die sogenannten Arsoniumverbindüngen dar, so das Triphenylmethylarsoniumjodid

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}$$ und das

Triphenyläthylarsoniumjodid

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix}$$

Aus dem Paratritolylmethylarsoniumjodid erhielt Hosseus[3] durch Kochen mit feuchtem Silberoxyd und Wasser die starke Base das

Paratritolylmethylarsoniumhydroxyd

$$(C_7H_7)_3As\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$$

---

[1]) Berichte 19, 1031.

[2]) Inaug.-Dissert. Rostock 1891,

[3]) Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

welches beim Übersättigen mit Chlorwasserstoffsäure überging in das Chlorid:

$$(C_7H_7)_3As\begin{matrix}CH_3\\Cl.\end{matrix}$$

Von letzterem Chlorid lassen sich charakteristische Platin-Doppelsalze darstellen.

Wie oben angegeben gehen die Triarsinverbindungen durch Behandeln mit überschüssigem Arsentrichlorid in Monochlorasine über, so erhielt Pasel[1] durch Erhitzen des Trixylylarsin mit der vier- bis fünffachen Menge Arsentrichlorid in Druckröhren bei 230° das Monoxylylchlorarsin:

$$C_8H_9AsCl_2.$$

Dasselbe geht durch weitere Behandlung mit trockenem Chlor über in das Tetrachlorid:

$$C_8H_9AsCl_4,$$

welches sich mit Wasser sofort umsetzt zu Monoxylylarsinsäure

$$C_8H_9AsO(OH)_2.$$

Durch Oxydation der CH_3-Gruppe in den Tolylverbindungen mittelst $KMnO_4$ gelang es weitere Arsenverbindungen, die sogenannten Benzarsinsäuren zu gewinnen; so erhielt La Coste nach einander folgende Säuren:

1. Die Monobenzarsinsäure

$$AsO\begin{matrix}C_6H_4.COOH\\(OH^1)_2\end{matrix}$$

2. Die Dibenzarsinsäure

$$AsO\begin{matrix}(C_6H_4COOH)_2\\OH.\end{matrix}$$

[1]) Inaug.-Dissert., Rostock 1895.

3. Die Tribenzarsinsäure:

$$AsO(C_6H_4COOH)_3.$$

Durch Reduktion dieser Säuren erhielt er

1. Die benzarsenige Säure:

$$As\begin{cases}(C_6H_4COOH)\\(OH)_2\end{cases}$$

2. Die dibenzarsenige Säure:

$$As\begin{cases}(C_6H_4COOH)_2\\(OH)\end{cases}$$

3. Die tribenzarsenige oder die Arsentribenzoësäure:

$$As(C_6H_4COOH)_3.$$

In entsprechender Weise erhielt Pasel[1] durch Oxydation der Monoxylylarsinsäure mittelst $KMnO_4$ die Toluarsinsäure:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\—AsO(OH)_2\\COOH\end{cases}$$

Was nun die arsenhaltigen Verbindungen des Pseudocumols und des Cumols betrifft, so ist zu bemerken, dass dieselben in analoger Weise darstellbar sind. Das Tripseudocumylarsin ist bereits von D. v. Karchowski[1] dargestellt und untersucht, derselbe erhielt folgende Additionsprodukte, nämlich ein

$$\text{Dibromid } (C_9H_{11})_3As\begin{cases}Br\\Br\end{cases}$$

$$\text{Oxybromid } (C_9H_{11})_3As\begin{cases}Br\\OH\end{cases}$$

---

[1]) Inaug.-Dissert. Rostock 1895.

Hydroxyd $(C_9H_{11})_3As\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$

Oxyd $(C_9H_{11})_3AsO$.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis sollte es meine Aufgabe sein, noch weitere Verbindungen des Pseudocumols, insbesondere Derivate des Monopseudocumylchlorasin darzustellen und diese mit den isomeren Arsenverbindungen des Cumols zu vergleichen.

Ein besonderes Interesse konnten die Oxydationsprodukte des Tricumylarsin darbieten.

Durch vorsichtige Oxydation mittelst $KMnO_4$ der drei CH-Gruppen des Tricumylarsins

$$As\begin{matrix}-C_6H_4.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\-C_6H_4.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\-C_6H_4.CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

erhielt ich einen Körper, welcher nach der Analyse der Formel:

$$O=As\begin{matrix}-C_6H_4C(OH)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\-C_6H_4C(OH)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\-C_6H_4C(OH)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

entsprach, also ein Carbinol darstellte.

Schmelzpunkttabelle:

Ein Vergleich der Schmelzpunkte der Pseudocumol- und Cumolderivate ergiebt, dass letztere um 50 bis 100° niedriger als die ersteren schmelzen.

Pseudocumolderivate:

$(C_9H_{11})_3As$ = 222°—223°

$(C_9H_{11})_3AsBr_2$ = 224°—226°

$(C_9H_{11})_3AsO$ = 227°—228°

$C_9H_{11}AsO(OH)_2$ = 198°—200°

$(C_9H_{10})_3AsO(NO_2)_3$ = 195° (Zersetzung)

$C_9H_{11}AsCl_2$ = 82°—83°

$(C_9H_{11})_3As\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix}$ = 108°

Cumolderivate:

$(C_6H_4C_3H_7)_3As$ = 139°—140°

$(C_6H_4C_3H_7)_3AsBr_2$ = 142°

$(C_6H_4C_3H_7)_3AsO$ = 129°—130°

$C_6H_4C_3H_7AsO(OH)_2$ = 152°—153°

$(C_6H_3C_3H_7)_3AsO(NO_2)_3$ = 245° (Zersetzung)

$C_6H_4C_3H_7AsCl_2$ = flüssig

$(C_6H_4C_3H_7)_3AsCl_2$ = 276°

$(C_6H_4C_3H_7)_3AsHgCl_2$ = 243°

$(C_6H_4C_3H_7)_3As\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}$ = 147°

$(C_6H_4C_3H_7)_3As\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$ = 103°

$(C_6H_4C_3H_7)_3As\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$ = 138°

$(C_6H_4C_3H_7)_3AsS$ = 149,5°

$[C_6H_4C(OH)(CH_3)_2]_3AsO$ = 217°—219°.

Experimenteller Teil.

Tripseudocumylarsin.

$(C_9H_{11})_3As$.

Das zur Darstellung des Tripseudocumylarsins nötige Brompseudocumol wurde auf folgende Weise erhalten:

200 gr Pseudocumol wurden mit 10 gr Jod versetzt und sodann unter Eiskühlung und Lichtabschluss 266 gr Brom hinzugefügt. Als die Hälfte der vorgeschriebenen Menge Brom zugesetzt war, wurde vom fertigen festen Brompseudocumol abgesaugt und die restierende Flüssigkeit weiter bromiert.

Die erhaltenen braunroten Krystalle wurden mehrere Male mit kaltem Alkohol gewaschen, bis sie blendend weiss geworden und sodann getrocknet. Die Ausbeute an reinem Brompseudocumol betrug 146 gr. Das Monobrompseudocumol bildet zarte, weiss glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei $72{,}5^0$ lag.

Zur Darstellung des Tripseudocumylarsin wurden 50 gr Monobrompseudocumol in ungefähr 300 cbm

wasserfreien Äther gelöst, mit 38 gr in feine Scheibchen geschnittenem Natrium sodann mit 15 gr frisch fraktioniertem Arsentrichlorid versetzt und die Mischung mit einem aufrecht gestellten Kühler verbunden unter Eiskühlung 48 Stunden stehen gelassen. Als nach dieser Zeit das Natrium zu einem schwarzen Pulver zerfallen war, wurde abfiltriert, der Rückstand mit Äther nachgewaschen und sodann der Äther abdestilliert. Nach dem Verdunsten des noch im Kolben befindlichen Äthers schieden sich gelblich weisse, zu Nadeln vereinigte Krystalle von Tripseudocumylarsin ab, die aus Äther-Alkohol umkrystallisiert kleine farblose Krystalle abgaben, welche sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol und garnicht in Wasser lösten.

Der Schmelzpunkt lag bei 222°. Die Ausbeute betrug ungefähr 60 % der theoretischen.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$5\,C_9H_{11}Br + AsCl_3 + 6\,Na = 3\,NaCl + 3\,NaBr + (C_9H_{11})_3\,As.$$

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2288 gr Substanz wurden mit Bleichromat-Pulver verbrannt. Dieselben lieferten:

0,6322 CO_2 und 0,1621 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{11})_3As$	
C = 75,00 %	C = 75,35 %
H = 7,63 „	H = 7,47 „

Pseudocumylchlorarsin.

$C_9H_{11}AsCl_2$

5 gr Tripseudocumylarsin wurden mit 20 gr frisch destilliertem Arsentrichlorid 48 Stunden bei 200° im Druckrohr erhitzt, hierauf bei 320 mm Druck im luftverdünnten Raum fraktioniert. Nachdem alles überschüssige Arsentrichlorid übergegangen war, erhielt ich bei 190° eine konstant destillierende dicke ölige Flüssigkeit, die in der Kälte alsbald zu einem schmutzig weissen Krystallbrei erstarrte, der aus Äther in kleinen weissen Nadeln krystallisierte, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer und in Äther leicht löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 82,5°.

Eine Chlorbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2251 Substanz gaben mit der entsprechenden Menge $AgNO_3$ und chlorfreier HNO_3 im zugeschmolzenen Rohre erhitzt 0,2412 AgCl, entsprechend

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 26,79 %.	Cl = 26,50.

Pseudocumylarsinsäure.

$C_9H_{11}AsO(OH)_2$.

Pseudocumylchlorarsin wurde in einem weithalsigen Erlenmeyerschen Kolben mit Wasser übergossen, auf einer Asbestplatte erhitzt und in die heisse Flüssigkeit ein starker Chlorstrom eingeleitet. Das Chlorür schmolz anfangs zu einer gelben öligen Masse zusammen und löste sich nach etwa drei

Stunden. Nach dem Erkalten hatte sich die Säure in schönen weissen Nadeln ausgeschieden, die ich nochmals aus heissem Wasser umkrystallisierte. Die Säure war leicht löslich in warmem Alkohol und heissem Wasser, schied sich jedoch beim Erkalten sofort wieder aus. Der Vorgang bei der Darstellung ist folgender:

Durch die Einwirkung von Chlor auf das Chlorarsin bildet sich zunächst ein Tetrachlorid, welch letzteres sich mit Wasser zersetzt, es entsteht die Arsinsäure und freie Salzsäure.

1. $C_9H_{11}AsCl_2 + Cl_2 = C_9H_{11}AsCl_4$

2. $C_9H_{11}AsCl_4 + 3H_2O =$
$C_9H_{11}AsO(OH)_2 + 4HCl.$

Der Schmelzpunkt lag zwischen 198—199,5°.
0,1596 Substanz mit Bleichromat verbrannt gab:
0,2611 CO_2 und 0,0821 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}AsO(OH)_2$	
C = 44,26 %	C = 44,61 %.
H = 5,32 „	H = 5,71 „

Silbersalz der Säure.

$C_9H_{11}AsO(OAg)_2$.

Die Säure wurde in stark verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen NH_3, sodann mit einer $AgNO_3$-Lösung versetzt. Es enstand ein weisser flockiger Niederschlag, der bei Abschluss des Lichtes abfiltriert, getrocknet und in einem

kleinen braunen Gläschen aufbewahrt wurde, um denselben vor Zersetzung zu bewahren.

Analyse:

0,2510 Substanz wurden mit verd. HNO_3 zersetzt, sodann mit HCl das Silber gefällt.

Ich erhielt folgende Zahlen:

0,1559 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}AsO(OAg)_2$	
Ag = 47,16 %	Ag = 46,73 %.

Trinitrotripseudocumylarsinoxyd.

$(C_9H_{10}NO_2)_3AsO.$

2 gr Tripseudocumylarsin wurden allmählich unter schwachem Erwärmen in eine Mischung von vier Teilen rauchender Salpetersäure mit acht Teilen konz. Schwefelsäure eingetragen. Bei Anwendung der gewöhnlichen Methode, die Nitrierung bei Eiskühlung vorzunehmen wurde das Arsin nicht angegriffen und ging nicht in Lösung. Nachdem alles Arsin zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen; nach kurzer Zeit hatte sich ein gelblich weisser Niederschlag gebildet, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Das Nitroprodukt zersetzte sich bei 165°.

Eine Stickstoffbestimmung mit 0,1512 Substanz ergab bei 773 mm Barometerstand 15° Temperatur:

9,6 cm –N =

einem N-Gehalt von = 7,53 %.

Die Theorie verlangt = 7,20 „

Darstellung von Cumol.

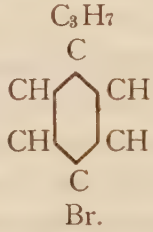
$C_6H_5 - CH = (CH_3)_2$.

Die Darstellung von Cumol habe ich nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. Im ersten Falle liess ich auf ein Gemisch von 400 gr trockenem Benzol und 200 gr Isopropylbromid eine gewisse Gemenge 1—2 gr frisch bereitetes Aluminiumchlorid unter Eiskühlung einwirken, es fand eine starke Entwickelung von Bromwasserstoff statt, welcher abgeleitet wurde. Als $AlCl_3$ auf weiteren Zusatz nicht mehr reagierte, wurde das Gemisch in Wasser gegossen, wiederholt mit Wasser ausgewaschen, im Scheidertrichter vom Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und sodann einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das Destillat von 149°—153° wurde als reines Cumol aufgefangen. Die Ausbeute betrug genau 90 gr. Die zweite Darstellungsmethode von Radziewanowsky[1], welche eine grössere Ausbeute liefert, ist folgende: Man leitet in 400 gr trockenes Benzol einen starken Strom von Salzsäuregas, fügt etwa 2—4 gr trockene entfettete Aluminiumspäne hinzu und lässt eine Nacht über stehen. Hierauf lässt man aus einem Scheidetrichter 200 gr Isopropylbromid tropfenweise unter häufigem Umschütteln zufliessen. Der nun folgende Teil der Darstellung ist analog dem vorhin angeführten. Die Ausbeute betrug 110 gr Cumol.

Das so erhaltene Cumol wurde bromiert und zwar wurden je 100 gr Cumol mit 3—5 gr Jod als Über-

1) Berichte Mai 1895.

träger und hierauf bei abgeschlossenem Tageslichte allmählich unter häufigem Schütteln mit 133 gr Brom versetzt und zwar unter Eiskühlung, da das Brom nur in der Kälte direkt in den Benzolkern eintritt. Das Gemisch wurde nach einiger Zeit anfangs mit Na(OH) haltigem, sodann mit reinem Wasser ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und darauf der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Destillat von 217°—221° wurde als reines p-Bromcumol $C_6H_4.C_3H_7Br$ aufbewahrt.



Es bildet eine klare farblose Flüssigkeit.

Tricumylarsin.

$$As\begin{cases} C_6H_4.C_3H_7 \\ C_6H_4.C_3H_7 \\ C_6H_4.C_3H_7. \end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die in der Einleitung von Michaelis und Reese angewandte Methode benutzt.

In einem trockenen 2-Liter-Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden war, wurden je 40 gr Bromcumol in ungefähr 300 cbm wasserfreien Äther gelöst, 12 gr Arsentrichlorid und 30 gr in feine Scheibchen geschnittenes Natrium zugesetzt

und das Gemisch unter Eiskühlung 48 Stunden stehen gelassen. Als nach Ablauf dieser Zeit das Natrium zu einem schwarzen Pulver zerfallen war, wurde abfiltriert, der Rückstand mit Äther nachgewaschen und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand, eine feste gelbe Masse, wurde wiederholt aus Äther-Alkohol umkrystallirt.

Elementaranalyse:

0,2533 Substanz mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,7021 CO_2 und 0,1810 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4.C_3H_7)_3As$	
C = 75,00 %	C = 75,5 %
H = 7,63 „	H = 7,8 „

Eine Arsen-Bestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2089 Substanz gaben (nach dem Erhitzen mit Kalk im Sauerstoffstrome) 0,0756 As_2S_5, entsprechend As 17,17 %, die Theorie verlangt 17,36 % As.

Die Analyse der erhaltenen farblosen Krystalle ergab also, dass das gewünschte Arsin vorlag.

Das Tricumylarsin war löslich in Äther, Chloroform und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

Der Schmelzpunkt lag bei 139°—140°.

Tricumylarsindichlorid.

$(C_6H_4.C_3H_7)_3AsCl_2$.

In eine Lösung von Tricumylarsin in Chloroform wurde bis zum Überschuss Chlor eingeleitet, das

Chloroform auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen. Nach dem Erkalten hatten sich kleine weisse Krystalle ausgeschieden, welche in Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösslich, in Wasser unlöslich waren.

Der Schmelzpunkt lag bei 276°.

Eine Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1680 Substanz lieferten 0,0978 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4C_3H_7)_3AsCl_2$	
Cl = 14,11 %	Cl = 14,44 %.

Platindoppelsalz.

Aus dem Tricumylarsin direkt ein Platindoppelsalz zu gewinnen, ist mir nicht gelungen: die dicke ölige Masse, welche beim Versetzen einer alkoholischen Tricumylarsinlösung mit wässerigem Platinchlorid entstand, wurde nicht fest und krystallinisch; dagegen erhielt ich aus dem Dichlorid ein tadelloses Präparat.

Zu einer alkoholischen Chloridlösung setzte ich tropfenweise eine wässerige Lösung von Platinchlorid, das Platindoppelsalz fiel als gelber amorpher Körper aus. Nach längerem Stehenlassen saugte ich den Niederschlag ab und nahm ihn in heissem Salzsäure-Alkohol auf. Nach dem Erkalten schieden sich bereits kleine goldgelbe Nadeln aus. Ich liess die Flüssigkeit unbekümmert einige Tage im Schwefelsäure-Exsikkator stehen und erhielt einen grossen

goldgelben Krystallklumpen in Form einer Rosette.

Das Platindoppelsalz $2[As(C_6H_4 . C_3H_7)_3Cl_2]PtCl_4$ war unlöslich in absolutem Alkohol, Äther und Chloroform.

Analyse:

0,2711 Substanz im Porzellantiegel, sodann im Roseschen Tiegel abwechselnd im Sauerstoff- und Wasserstoffstrom geglüht, ergaben 0,04021 Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[As(C_6H_4C_3H_7)_3Cl_2]_2PtCl_4$	
Pt = 14,48 %.	Pt = 14,83 %.

Tricumylarsindibromid.

$(C_6H_4C_3H_7)_3AsBr_2$.

Eine Lösung von 2 gr Tricumylarsin in Chloroform wurde mit der berechneten Menge Brom versetzt, das Chloroform auf dem Wasserbade verdunstet und der gelbe Rückstand in heissem Alkohol aufgenommen. Nach dem Erkalten hatten sich kleine nadelförmige Krystalle ausgeschieden, die leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform waren und bei 142° schmolzen.

Brombestimmung:

0,1801 Substanz lieferten 0,1120 AgBr, entsprechend einem Gehalte von:

Berechnet für:	Gefunden;
$(C_6H_4C_3H_7)_3AsBr_2$	
Br = 27,02 %.	Br = 26,45 %.

Tricumylarsinquecksilberchlorid.

$(C_6H_4.C_3H_7)_3AsHgCl_2$.

Zu einer alkoholischen Tricumylarsinlösung wurde eine Quecksilberchloridlösung zugesetzt, es entstand ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher durch heissen Alkohol von überschüssigem $HgCl_2$ befreit wurde und aus Eisessig in kleinen weissen Krystallen sich ausschied. Der Schmelzpunkt lag bei 243°.

Analyse:

0,1273 Substanz wurden in wenig verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung mit HCl angesäuert und sodann H_2S eingeleitet, bis sich alles HgS abgeschieden hatte. Das gebildete HgS wurde schnell auf ein bei 100° getrocknetes Filter gebracht, mit H_2O und zuletzt mit CS_2 ausgewaschen, sodann bei 100° getrocknet bis zum konstanten Gewicht.

Es resultierten = 0,4231 HgS, entsprechend =

Berechnet für: $(C_6H_4C_3H_7)_3AsHgCl_2$	Gefunden:
Hg = 28,44 %.	Hg = 28,65 %.

Tricumylarsinoxyd.

$(C_6H_4C_3H_7)_3AsO$.

Tricumylarsindibromid wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Na(OH) versetzt und bis zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich eine zähe, fettig anzufühlende Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit

ausgeschieden; dieselbe wurde mehrere Male zur Entfernung der Natronlauge mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann auf einer Thonplatte getrocknet. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich kleine weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 129° lag.

Elementaranalyse:

0,1669 Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,4432 CO_2 und 0,1131 H_2O.

Berechnet für: $(C_6H_4.C_3H_7)_3AsO$	Gefunden:
C = 72,32 %.	C = 72,42 %.
H = 7,36 „	H = 7,52 „

Trinitrotricumylarsinoxyd.

$(C_6H_3.C_3H_7.NO_2)_3AsO$.

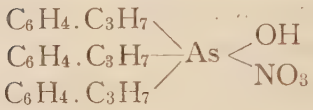
2 gr Tricumylarsin wurden allmählich unter gelindem Erwärmen in eine Mischung von vier Teilen rauchender Salpetersäure mit acht Teilen konz. Schwefelsäure eingetragen. Das Nitroprodukt bei Eiskühlung zu erhalten, gelang mir auch hier nicht.

Nachdem das Arsin zugefügt war unter häufigem Umschütteln, wurde die Lösung in Eiswasser gegossen und stehen gelassen. Nach Verlauf einiger Stunden hatte sich ein gelber amorpher Niederschlag gebildet, welcher abgesaugt und aus heissem Alkohol in kleinen, gelblich weissen Nadeln krystallisierte. Beim Schmelzen zersetzte sich der Körper bei 245°.

Eine Stickstoffbestimmung mit 0,1720 Substanz ergab bei 769 mm Barometerstand =

Berechnet für:	Gefunden;
$(C_6H_3 . C_3H_7 . NO_2)_3 AsO$	
N = 7,20 %.	N = 7,64 %.

Tricumylarsinoxydnitrat.



Tricumylarsinoxyd wurde mit Wasser unter Zusatz geringer Mengen verdünnter Salpetersäure solange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein fester, zäher Körper aus, welcher aus heissem Alkohol in kleinen farblosen Krystallen erhalten wurde.

Derselbe war löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Der Schmelzpunkt lag bei 147°.

Eine Stickstoffbestimmung mit 0,1840 Substanz Substanz gab bei 745 mm Barometerstand 4,5 cc N.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4 . C_3H_7)_3 As{<}^{OH}_{NO_3}$	
N = 2,73 %.	N = 2,83 %.

Tricumylarsinsulfid.

$(C_6H_4 . C_3H_7)_3AsS$.

Eine Darstellung des Sulfides auf direktem Wege durch Kochen einer berechneten Menge fein geriebenen Schwefels mit Tricumylarsin in Schwefelkohlenstofflösung am Rückflusskühler gelang mir nicht, da die aus Chloroform erhaltenen Krystalle unter der Lupe betrachtet sich teils als das Ausgangsprodukt teils als gelb gefärbte Körnchen von unverändertem Schwefel erwiesen. Ich schlug daher einen anderen Weg zur Gewinnung des Sulfides ein und ging vom Tricumylarsinoxyd aus.

Zu diesem Zwecke löste ich das Oxyd in warmem, verdünntem Alkohol und leitete in die zugleich erhitzte Lösung einen andauernden Strom von Schwefelwasserstoff. Nach ungefähr einer Stunde, als sich bereits ein kleiner Niederschlag gebildet hatte, liess ich die Flüssigkeit erkalten und erhielt alsbald einen dichten Niederschlag von seiden glänzenden, weissen Krystallen, die ich wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei 149,5°.

Bestimmung von S.

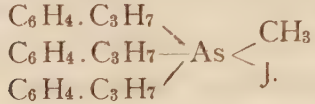
Eine Schwefelbestimmung durch Oxydation mit rauchender HNO_3 im zugeschmolzenen Rohr und Fällen mit heisser $BaCl_2$-Lösung lieferte folgendes Resultat:

0,3480 Substanz ergaben 0,1721 $BaSO_4$ = 0,0236 S.

Berechnet für:	Gefunden;
$(C_6H_4 . C_3H_7)_3AsS$	
S = 6,88 %	S = 6,78 %.

Arsoniumverbindungen.

Tricumylmethylarsoniumjodid.



2 gr Tricumylarsin wurden mit ungefähr 30 gr Jodmethyl am Rückflusskühler einen Tag im Sieden erhalten. Darauf wurde die gelblich gefärbte Lösung durch Destillation vom überschüssigen Jodmethyl befreit der feste Rückstand zur Entfernung von etwa unangegriffenen Tricumylarsin mit Äther ausgezogen und sodann mit heissem Wasser aufgenommen, aus welcher Lösung sich nach dem Erkalten schöne weisse rosettenförmige Krystalle ausschieden, die sich an der Luft allmählich gelb färbten.

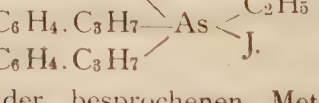
Der Schmelzpunkt lag bei **103°**.

Analyse:

0,2993 Substanz lieferten 0,1220 Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4.C_3H_7)_3As<^{CH_3}_{J}$	
J = 22,02 %.	J = 22,12 %.

Tricumyläthylarsoniumjodid



Analog der besprochenen Methylverbindung, erhält man das Tricumyläthylarsoniumjodid, indem

man das Arsin mit Jodäthyl behandelt. Die Reaktion tritt hier jedoch viel langsamer ein und erforderte ungefähr die doppelte Zeit. Nach Entfernung des Jodäthyls durch Destillation wurde die feste braune Krystallmasse mit Äther ausgezogen, um etwa unverändertes Arsin zu entfernen und sodann aus warmem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt auf diese Weise kleine nadelförmige weisse Krystalle, die sich an der Luft ebenfalls bald gelb färbten und deren Schmelzpunkt bei 138° lag.

Analyse:

0,4541 Substanz lieferten 0,1825 Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4.C_3H_7)3As<^{C_2H_5}_{J.}$	
J = 21,59 %	J = 21,71 %

Cumylchlorarsin.

$C_6H_4.C_3H_7AsCl_2$.

10 gr Tricumylarsin wurden mit 40 gr frisch destilliertem Arsentrichlorid 48 Stunden bei 170° in Druckröhren erhitzt. Letztere Temperatur wurde als die zweckmässigste durch verschiedene Versuche herausgefunden, bei Anwendung einer höheren Temperatur war der Inhalt der Röhren zum grossen Teil verkohlt.

Der braune Röhreninhalt wurde in luftverdünnten Raum bei 320 mm Druck fraktioniert. Anfangs ging

reines unverändertes Arsentrichlorid über. Das Thermometer stieg sodann schnell auf 165° und ging von hier bis 170° eine ölige gelbe Flüssigkeit über, die besonders aufgefangen wurde. Das Destillat von 170°—190° wurde ebenfalls besonders aufgefangen und mit dem vorigen zusammen einer zweiten Destillation unterworfen, aus welcher ich ungefähr 6 gr eines Produktes von 170° Siedepunkt erhielt.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,2113 Substanz lieferten = 0,2270 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4.C_3H_7AsCl_2$	
Cl = 26,79 %	Cl = 26,57 %

Cumylarsinsäure.

$C_6H_4.C_3H_7AsO(OH)_2$.

Zur Darstellung der Cumylarsinsäure übergoss ich das Cumylchlorarsin mit Wasser, leitete dann in diese Mischung unter Erhitzen auf einer Asbestplatte einen starken Chlorstrom ein. Das Chlorür hatte sich nach Verlauf von ungefähr zwei Stunden vollständig aufgelöst, nach dem Erkalten schied sich die Säure in seidenglänzenden, schneeweissen Nadeln aus. Dieselbe löste sich in Alkohol, in heissem Wasser ebenfalls, schied sich jedoch nach dem Erkalten wieder aus; in Alkalien war dieselbe auch löslich und bildete Salze.

Der Vorgang bei der Darstellung ist analog demjenigen der Pseudocumylarsinsäure, indem sich

zunächst durch das Einleiten von Chlor ein Tetrachlorid bildet, welches sich umsetzt durch Wasser in die Arsinsäure und freie Salzsäure.

1. $C_6H_4.C_3H_7AsCl_2 + Cl_2 = C_6H_4.C_3H_7AsCl_4.$

2. $C_6H_4.C_3H_7AsCl_4 + 3H_2O =$
$C_6H_4.C_3H_7AsO(OH)_2 + 4HCl.$

Der Schmelzpunkt lag bei 152°.

Elementaranalyse:

0,1984 Substanz mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,3210 CO_2 und 0,102 H_2O entsprechend:

Berechnet für: $C_6H_4.C_3H_7AsO(OH)_2$	Gefunden:
C = 44,26 %	C = 44,12 %
H = 5,32 „	H = 5,70 „

Silbersalz.

$C_6H_4.C_3H_7AsO(OAg)_2$

Cumylarsinsäure wurde in stark verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen NH_3 und hierauf mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, worauf das Salz als weisser flockiger Niederschlag ausfiel. Derselbe musste bei Abschluss des Lichtes abfiltriert und getrocknet werden, um eine Zersetzung und violette Färbung zu vermeiden.

Analyse:

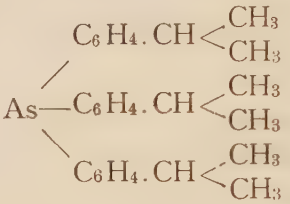
0,1240 Substanz wurden in etwas HNO_3 haltigem Wasser gelösst, sodann mit verd. Salzsäure in der Hitze ausgefällt.

Es resultierten 0,077 $AgCl = 0{,}0579$ Ag.

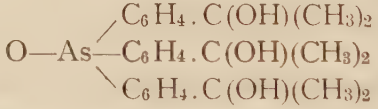
Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4 . C_3H_7AsO(OAg)_2$	
Ag = 47,16 %	Ag = 46,73 %

Oxydationsprodukte.

Es war nun meine Aufgabe, zu versuchen, das Tricumylarsin



zu oxydieren. Es war nicht unwahrscheinlich, dass dabei je ein Sauerstoffatom in die CH-Gruppen und ebenfalls ein Sauerstoffatom an das Arsen treten würde, so dass ein Carbinol von folgender Formel entstehen musste.



Ich verfuhr folgendermassen:

3 gr Tricumylarsin wurden mit Wasser angerieben und sodann mit der berechneten Menge $KMnO_4$ allmählich bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur oxydiert, welche Operation ungefähr 7 Tage dauerte. Hierauf wurde vom Braunstein abfiltriert und das klare Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein geringer gelblicher

Rückstand hinterblieb, der grösstenteils aus Kieselsäure bestand. Ich zog hierauf den noch aufbewahrten braunen Filterrückstand mit heissem Alkohol verschiedene Male aus, dampfte die Auszüge zur Trockne ein und erhielt einen gelb-weissen Rückstand, der aus Äther-Alkohol umkrystallisiert ein mikrokrystallinisches Pulver gab.

Der Schmelzpunkt lag bei 216—218°. Eine Verbrennung mit Bleichromat gab folgendes Resultat:

0,2116 Substanz lieferten 0,5112 CO_2 und 0,1321 H_2O, entsprechend

	Berechnet für:	Gefunden:
$O=As(C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2)_3$		
C	65,32 %	65,88 %
H	6,65 „	6,93 „

Ein Versuch, die CH-Gruppe der Cumylarsinsäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\AsO(OH)_2\end{cases}$$

zu oxydieren, ergab folgendes Resultat:

2 gr Cumylarsinsäure wurden in verd. Na(OH) gelöst, mit Wasser stark verdünnt und mit der berechneten Menge $KMnO_4$ analog der vorigen Methode oxydiert. Bei einer Temperatur bis zu 50° wurde der letzte Rest der $KMnO_4$-Lösung trotz dreitägiger Einwirkung nicht mehr angegriffen, erst bei einer Steigerung bis ungefähr 80° wurde $KMnO_4$

völlig zerstört. Die vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Alkohol zur Entfernung von gebildetem Salz und angegriffener Säure ausgezogen. Der etwas gelblich gefärbte Rückstand wurde behufs Reinigung aus heissem Wasser, in welchem er sich leicht löste, umkrystallisiert.

Es resultierten kleine farblose Blättchen, die bei 280° noch nicht schmolzen.

Eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab, dass das Oxydationsprodukt aus Benzarsinsäure bestand, dass also die Propylgruppe völlig zerstört war, denn 0,2310 Substanz mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,2910 CO_2 und 0,0712 H_2O, entsprechend:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4.COOH.AsO(OH)_2$	
Benzarsinsäure	
C = 34,14 %	C = 34,35 %
H = 2,84 „	H = 3,42 „

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen für sein mir bewiesenes Wohlwollen und seine freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu teil werden liess.